

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-131003

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl.

G02B 1/02

G02B 5/18

G02B 6/12

G02B 6/13

(21)Application number : 2001-330058

(71)Applicant : LINTEC CORP

(22)Date of filing : 29.10.2001

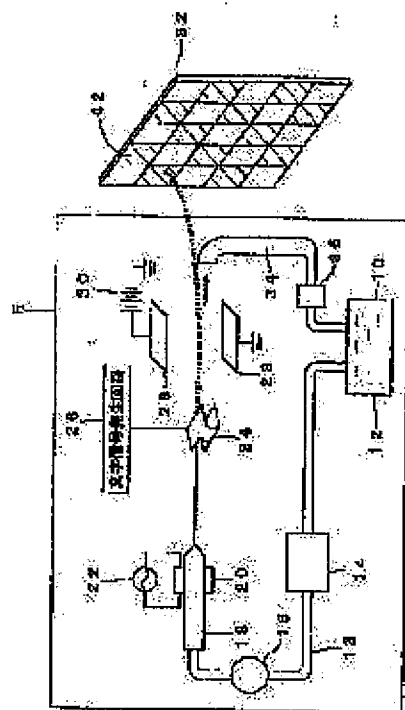
(72)Inventor : NAKADA YASUKAZU
EBE KAZUYOSHI
NAKABAYASHI MASAHIITO

(54) MANUFACTURING METHOD OF THREE DIMENSIONAL PHOTONIC CRYSTAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a three dimensional photonic crystal effectively which has a periodic structure comprised of plurality of dielectric materials (photonic material) whose refractive indexes are sufficiently different from each other.

SOLUTION: The manufacturing method of three dimensional photonic crystal on a base material include a process where a first two-dimensional photonic crystal layer is formed by conducting pattern printing a first photonic material, and a second photonic material which has a lower refractive index than that of the first photonic material, so that they are disposed alternately; and a process where a second two-dimensional photonic crystal layer is laminated by conducting pattern printing so that the first photonic material and the second photonic material are disposed alternately on the first two-dimensional photonic crystal layer.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-131003

(P2003-131003A)

(43) 公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 2 B 1/02

C 0 2 B 1/02

2 H 0 4 7

5/18

5/18

2 H 0 4 9

6/12

6/12

M

6/13

N

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願2001-330058(P2001-330058)

(22) 出願日

平成13年10月29日(2001.10.29)

(71) 出願人 000102980

リンデック株式会社

東京都板橋区本町23番23号

(72) 発明者 中田 安一

千葉県松戸市西馬橋3-24-16

(72) 発明者 江部 和義

埼玉県南埼玉郡白岡町下野田1375-19

(72) 発明者 中林 正仁

埼玉県さいたま市辻7-7-3-1-403

(74) 代理人 100106404

弁理士 江森 健二 (外1名)

Fターム(参考) 2H047 KA01 PA02 PA21 PA28 QA05

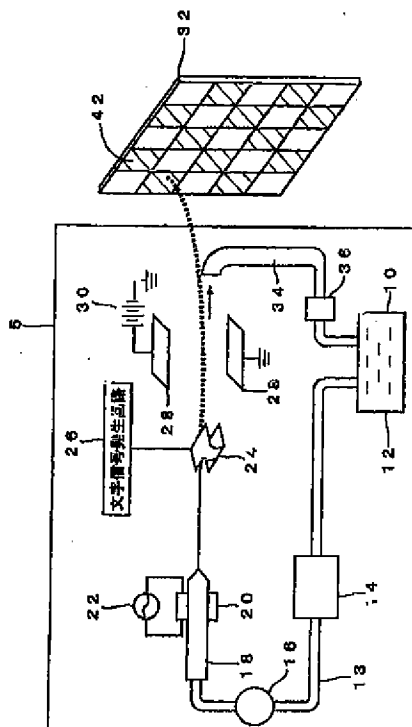
2H049 AA01 AA25 AA31 AA33 AA43

(54) 【発明の名称】 三次元フォトニック結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 屈折率が十分に異なる複数の誘電体材料（フォトニック材料）からなる周期構造を有する三次元フォトニック結晶を、効率良く製造する方法を提供する。

【解決手段】 基材上に、三次元フォトニック結晶を製造する方法において、第1のフォトニック材料および、当該第1のフォトニック材料の屈折率よりも低い屈折率を有する第2のフォトニック材料を、交互に配置するようにパターン印刷して、第1の二次元フォトニック結晶層を形成する工程と、第1の二次元フォトニック結晶層上に、第1のフォトニック材料および第2のフォトニック材料が交互に配置するようにパターン印刷して、第2の二次元フォトニック結晶層を積層する工程とを含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、第1のフォトニック材料および、当該第1のフォトニック材料の屈折率よりも低い屈折率を有する第2のフォトニック材料が、交互に配置するようにパターン印刷し、第1の二次元フォトニック結晶層を形成する工程と、

前記第1の二次元フォトニック結晶層上に、前記第1のフォトニック材料および第2のフォトニック材料が、交互に配置するようにパターン印刷し、第2の二次元フォトニック結晶層を積層する工程と、

を含むことを特徴とする三次元フォトニック結晶の製造方法。

【請求項2】 前記第1のフォトニック材料および第2のフォトニック材料を、インクジェット法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、穴あきフィルター法、またはサーマルヘッド法の少なくとも一つの印刷法によりパターン印刷することを特徴とする請求項1に記載の三次元フォトニック結晶の製造方法。

【請求項3】 前記インクジェット法またはスクリーン印刷法と、前記オフセット印刷法とを組み合わせたパターン印刷を用い、前記第1のフォトニック材料および第2のフォトニック材料を、前記インクジェット法またはスクリーン印刷法によって、オフセット印刷板に対してパターン印刷した後、当該第1のフォトニック材料および第2のフォトニック材料をオフセット印刷板から前記基材に対して転写することを特徴とする請求項2に記載の三次元フォトニック結晶の製造方法。

【請求項4】 前記インクジェット法またはスクリーン印刷法と、前記穴あきフィルター法とを組み合わせたパターン印刷を用い、前記基材上にパターン化された穴あき板を設けた後、当該穴あき板を介して、前記第1のフォトニック材料および第2のフォトニック材料を、前記インクジェット法またはスクリーン印刷法によりパターン印刷することを特徴とする請求項2に記載の三次元フォトニック結晶の製造方法。

【請求項5】 前記フォトニック材料として、電離放射線硬化性樹脂あるいは熱硬化性樹脂を使用することを特徴とした請求項1～4いずれか一項に記載の三次元フォトニック結晶の製造方法。

【請求項6】 前記第1のフォトニック材料および第2のフォトニック材料として、屈折率差が0.01以上異なるフォトニック材料を使用することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の三次元フォトニック結晶の製造方法。

【請求項7】 前記第1の二次元フォトニック結晶層を形成する際に、マーカーを同時に印刷し、当該マーカーを目印として、前記第2の二次元フォトニック結晶層を形成することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の三次元フォトニック結晶の製造方法。

【請求項8】 前記第1の二次元フォトニック結晶層の

表面に、平坦化処理を施す工程をさらに含むことを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の三次元フォトニック結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光機能素子などに用いられる三次元フォトニック結晶の製造方法であって、特に、屈折率が十分に異なる複数の誘電体材料（フォトニック材料）からなる三次元フォトニック結晶が効率的に得られる三次元フォトニック結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、屈折率（誘電率）が異なる二種以上の誘電体材料によって形成された微細構造であって、より具体的には、 $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 程度の結晶粒径を有し、かつそれが周期的に配列された三次元フォトニック結晶が、光の伝播を制御可能なフォトニックバンドギャップ（PBG）を有することから着目されている。すなわち、このフォトニックバンドギャップを利用して、三次元フォトニック結晶を、分波器、光導波路、光遅延素子、レーザーなどといった光機能素子へ応用することが期待されている。そこで、このような微細構造を有する三次元フォトニック結晶を得るための方法として、以下のような製造方法が提案されている。

- ①シリカやポリマーのビーズを積層する方法。
- ②ポリマーなどの自己組織化構造を用いる方法。
- ③CVD工程を用いた自己クローニング法。
- ④半導体材料を、三軸方向から立体的にドライエッチングする方法。
- ⑤ウェハを融着により積層する方法。
- ⑥ポリシリコン層を積層する方法。
- ⑦二種の感光剤からなる媒体を光重合して、重合体中に組成分布を形成する方法。
- ⑧重合性モノマーを三次元的に光硬化させる光造形法。

【0003】しかしながら、これらの提案された方法では、いずれも生産効率が低く、実用的な製造方法としては、採用できないという問題が見られた。例えば、上述した①ビーズを積層する方法や、②ポリマーなどの自己組織化構造を用いる方法では、生産効率が低いばかりか、形成可能な三次元構造が過度に制限されるという問題がある。また、上述した③自己クローニング法、④ドライエッチング法、⑤ウェハ融着法、⑥ポリシリコン積層法は、高価な半導体プロセスが必要なうえに、生産効率が低く、しかも使用可能な材料選択の幅が狭いという問題がある。また、上述した⑦重合体中に組成分布を形成する方法は、屈折率が異なる領域間の屈折率比を大きくすることが難しく、しかも生産効率が低いという問題がある。さらに、上述した⑧光造形法についても、形成可能な三次元構造が過度に制限される一方、生産効率が極めて低いという問題がある。

【0004】そこで、特開2001-42144号公報には、無機酸化物粒子分散ゾルを、基材表面に、滴下法（キャスト法）等を用いて塗布した後、50～760 mmHgの溶媒の蒸気圧下で乾燥し、平均粒径が0.05～1 μm の無機酸化物粒子を層状に配列したフォトニック結晶の製造方法が開示されている。また、特開2001-191025号公報には、主として高分子物質からなる高分子含有層を形成する工程と、当該高分子含有層に対して、高分子物質を膨潤させることができる溶媒に微粒子が分散した微粒子分散液を接触させて、高分子-微粒子複合体を形成する工程と、高分子-微粒子複合体の微粒子間の空隙に所定の物質を充填する工程と、高分子-微粒子複合体中の微粒子を熱処理または化学処理により微粒子を除去する工程とからなる多孔質体の製造方法が開示されており、製造された多孔質体を、フォトニック結晶や分離膜等の製造に応用することが提案されている。

【0005】また、特開2001-72414号公報には、フォトリソグラフィ法により作成したマイクロモールドに対して、金属アルコキシドの部分加水分解溶液を流し込み、それをエージングすることによりゲル化させてなるフォトニック結晶ゲルの製造方法が提案されている。また、特開2001-83347号公報には、三次元的に連続な貫通孔を有する多孔質体と、多孔質体中に形成され、感光性物質が充填された領域とを具備し、感光性物質が充填された領域を、フォトニックバンドギャップを形成するように、平均0.1～2 μm の周期で配列してなる三次元構造体の製造方法が提案されている。

【0006】さらに、特開2001-91911号公報には、誘電体材料からなる電磁波の波長と同程度の周期構造を有し、当該周期構造の少なくとも一箇所に周期性を乱す手段が設けられているとともに、この周期性を乱す手段が外部から制御可能であることを特徴とした一次元構造～三次元構造の機能性材料が開示されている。そして、二次元構造の機能性材料として、例えばフォトニック結晶を作成する際に、一例として、インクジェット法を用いることを提案している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開2001-42144号公報に開示された製造方法は、無機酸化物粒子からなる単一種類の構成が基本的に意図されており、屈折率が十分に異なる2つの領域を有する三次元フォトニック結晶を製造することは困難であった。また、無機酸化物粒子分散ゾルの乾燥条件が厳格であって、使用可能な溶媒種が過度に制限されるなどの問題も見られた。したがって、開示された製造方法によっては、屈折率が十分に異なる複数の誘電体材料からなるフォトニック結晶を効率良く製造することは実質的に困難であった。

【0008】また、特開2001-191025号公報

に開示された製造方法は、使用可能な高分子物質の種類や、溶媒の種類が過度に選択される一方、フォトニック結晶に適した微細な周期をもって微粒子を均一に配列することは困難であった。また、かかる微粒子を均一に除去することも容易なことではなかった。さらに、このように微粒子を除去して得られた多孔質体中に、所定物質を均一に充填することも実質的に不可能であった。したがって、開示された製造方法によっては、屈折率が十分に異なる複数の誘電体材料からフォトニック結晶を効率良く製造することは実質的に困難であった。

【0009】また、特開2001-72414号公報に開示された製造方法では、マイクロモールド内に、金属アルコキシドの部分加水分解溶液を均一に充填することが困難であって、そのため、得られたフォトニック結晶ゲルの光学特性がばらつくばかりか、生産効率がいまだ低いという問題も見られた。また、使用するマイクロモールド自体の形成も容易でなく、構成材料の種類が制限されたり、製造コストが上昇したりするという問題が見られた。したがって、開示された製造方法によっては、屈折率が十分に異なる複数の誘電体材料からフォトニック結晶を効率良く製造することは実質的に困難であった。

【0010】また、特開2001-83347号公報に開示された製造方法においても、三次元的に連続な貫通孔を有する多孔質体中に、感光性物質を均一に充填することが困難であって、三次元構造体の光学特性がばらつくばかりか、生産効率がいまだ低いという問題が見られた。また、使用する多孔質体自体の形成も容易でなく、構成材料の種類が制限されたり、製造コストが上昇したりするという問題が見られた。したがって、開示された製造方法によっては、屈折率が十分に異なる複数の誘電体材料からフォトニック結晶を効率良く製造することは実質的に困難であった。

【0011】また、特開2001-91911号公報に開示された製造方法においては、基本的に単一種の誘電体材料からなる周期構造の作成を意図しており、しかも、周期構造の途中に周期性を乱す手段を設けて、外部から制御することが必要であるため、屈折率が十分に異なる複数の誘電体材料からフォトニック結晶を効率良く製造することは実質的に困難であった。

【0012】そこで、本発明の発明者らは、上述した問題を解決すべく、鋭意検討した結果、屈折率が十分に異なる2つ以上の誘電体材料（フォトニック材料）を用い、それを水平方向および垂直方向にパターン印刷することにより、三次元フォトニック結晶を効率良く製造できることを見出したものである。すなわち、本発明は、屈折率が十分に異なる誘電体材料（フォトニック材料）からなる周期構造を有する三次元フォトニック結晶を、パターン印刷法により、効率良く、しかも安価に製造する方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、基材上に、第1のフォトニック材料および、当該第1のフォトニック材料の屈折率よりも低い屈折率を有する第2のフォトニック材料を、交互に配置するようにパターン印刷し、第1の二次元フォトニック結晶層を形成する工程と、第1の二次元フォトニック結晶層上に、第1のフォトニック材料および第2のフォトニック材料を交互に配置するようにパターン印刷し、第2の二次元フォトニック結晶層を積層する工程と、を含むことを特徴とする三次元フォトニック結晶の製造方法が提供され、上述した問題を解決することができる。すなわち、このように実施すると、屈折率が十分に異なるフォトニック材料を用いるとともに、それらをパターン印刷法により形成しているため、屈折率が十分に異なる2つの領域を有する三次元フォトニック結晶を、効率良く、しかも精度良く製造することができる。

【0014】また、本発明の三次元フォトニック結晶の製造方法を実施するにあたり、第1のフォトニック材料および第2のフォトニック材料を、インクジェット法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、穴あきフィルター法、またはサーマルヘッド法の少なくとも一つの印刷法によりパターン印刷することが好ましい。このように実施すると、特定のパターン印刷法を用いているため、例えば、 $30\mu\text{m}$ 以下の微細な周期構造を有する三次元フォトニック結晶であっても、効率良く製造することができる。

【0015】また、本発明の三次元フォトニック結晶の製造方法を実施するにあたり、インクジェット法またはスクリーン印刷法と、オフセット印刷法とを組み合わせたパターン印刷を用い、第1のフォトニック材料および第2のフォトニック材料を、インクジェット法またはスクリーン印刷法によって、オフセット印刷板に対してパターン印刷した後、当該第1のフォトニック材料および第2のフォトニック材料をオフセット印刷板から基材に対して転写することが好ましい。このように実施すると、インクジェット法またはスクリーン印刷法により印刷した、例えば $30\mu\text{m}$ 程度の印刷パターンを、オフセット印刷板で生じるはじき現象を利用して、 $10\mu\text{m}$ 以下の微細な印刷パターンとすることができる。したがって、より微細な周期構造を有する三次元フォトニック結晶であっても、効率良く製造することができる。

【0016】また、本発明の三次元フォトニック結晶の製造方法を実施するにあたり、インクジェット法またはスクリーン印刷法と、前記穴あきフィルター法とを組み合わせたパターン印刷を用い、基材上に、パターン化された穴あき板を設けた後、当該穴あき板を介して、第1のフォトニック材料および第2のフォトニック材料を、インクジェット法またはスクリーン印刷法によりパターン印刷することが好ましい。このように実施すると、イ

ンクジェット法またはスクリーン印刷法により印刷した、例えば $30\mu\text{m}$ 程度の印刷パターンであっても、微細な周期構造を有する穴あき板を利用して、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以下のさらに微細な印刷パターンとすることができる。したがって、より微細な周期構造を有する三次元フォトニック結晶であっても、効率良く製造することができる。

【0017】また、本発明の三次元フォトニック結晶の製造方法を実施するにあたり、フォトニック材料として、電離放射線硬化性樹脂あるいは熱硬化性樹脂を使用することが好ましい。このように実施すると、機械的特性や耐熱性に優れた三次元フォトニック結晶を、効率良く製造することができる。

【0018】また、本発明の三次元フォトニック結晶の製造方法を実施するにあたり、第1のフォトニック材料および第2のフォトニック材料として、屈折率差が0.01以上異なるフォトニック材料を使用することが好ましい。このように実施すると、フォトバンドギャップの幅が大きい三次元フォトニック結晶を、効率良く製造することができる。

【0019】また、本発明の三次元フォトニック結晶の製造方法を実施するにあたり、第1の二次元フォトニック結晶層を形成する際に、マーカーを同時に印刷し、当該マーカーを目印として、第2の二次元フォトニック結晶層を形成することが好ましい。このように実施すると、第1の二次元フォトニック結晶層と、第2の二次元フォトニック結晶層との位置ずれが少なくなり、フォトバンドギャップを確実に形成することができる。

【0020】また、本発明の三次元フォトニック結晶の製造方法を実施するにあたり、第1の二次元フォトニック結晶層の表面に、平坦化処理を施す工程をさらに含むことが好ましい。このように実施すると、第1の二次元フォトニック結晶層の表面が平坦化されているため、当該第1の二次元フォトニック結晶層と、第2の二次元フォトニック結晶層との位置ずれが少なくなつて、フォトバンドギャップを確実に形成することができる。また、第1の二次元フォトニック結晶層の表面が平坦化されていると、全体として、平坦な三次元フォトニック結晶を作成することができるため、均一な光学特性を発揮することができる。なお、平坦化処理を施すにあたり、第1の二次元フォトニック結晶層の表面を直接的に研磨等することも好ましいし、あるいは、平坦化層を設けて、その表面を研磨し、間接的に第1の二次元フォトニック結晶層の表面を平坦化することも好ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態は、以下の工程を含むパターン印刷法を利用した三次元フォトニック結晶の製造方法である。

①屈折率が比較的高いフォトニック材料と、屈折率が比較的低いフォトニック材料とを準備する工程（以下 進

備工程と称する。)

②第1および第2のフォトニック材料を、それぞれ基材上に、交互に配置するようにパターン印刷し、第1の二次元フォトニック結晶層を形成する工程(以下、印刷工程と称する。)

③第1の二次元フォトニック結晶層上に、第1および第2のフォトニック材料を交互に配置するようにパターン印刷し、第2の二次元フォトニック結晶層を積層する工程(以下、積層工程と称する。)

なお、三次元フォトニック結晶の構造は特に制限されるものではないが、例えば、図1に示すような三次元構造であることが好ましい。

【0022】1. 準備工程

(1) フォトニック材料

①種類

フォトニック材料の種類は、特に制限されるものではないが、例えば、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、オレフィン樹脂、ハロゲン化炭化水素樹脂、アセタール樹脂、セルロース誘導体等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。また、これらのフォトニック材料のうち、電離放射線硬化性樹脂あるいは熱硬化性樹脂を使用することが好ましい。このようなフォトニック材料であれば、機械的特性や耐熱性に優れた三次元フォトニック結晶を、効率良く製造することができる。また、これらのフォトニック材料を架橋したり、耐熱性を向上させたりする目的のために、架橋剤、硬化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を添加することも好ましい。さらに、これらのフォトニック材料中に、屈折率や耐熱性等の調整のために、シリカ、ジルコニア、アルミナ、チタニア等の金属酸化物粒子等を添加することも好ましい。

【0023】②屈折率

また、フォトニック材料の屈折率についても特に制限されるものでなく、屈折率の値さえ異なっていれば、相対的に屈折率が高いフォトニック材料および相対的に屈折率が低いフォトニック材料として、それぞれ使用可能である。ただし、より具体的には、屈折率が高いフォトニック材料の場合、その屈折率を1.4~1.7の範囲内の値とすることが好ましく、屈折率が低いフォトニック材料の場合、その屈折率を1.3~1.6の範囲内の値とすることが好ましい。なお、フォトニック材料の屈折率は、いずれもナトリウムのD線を基準として、温度25℃の測定条件において、屈折率計を用いて測定することができる。

【0024】(2) 溶剤

フォトニック材料は、インクジェット法等によりパターン印刷することから溶液状で提供することも好ましいが、その場合、フォトニック材料を溶解させるための溶

剤の種類として、例えば、水、アルコール、石油系炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0025】2. 印刷工程、硬化工程および積層工程
印刷工程は、屈折率が十分に異なる第1および第2のフォトニック材料をパターン印刷する工程であって、その印刷方法は、特に制限されるものではないが、例えば、後述するインクジェット法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、穴あきフィルター法、またはサーマルヘッド法等の微細パターンが印刷可能なパターン印刷法を採用することが好ましい。

【0026】また、硬化工程は、パターン印刷した第1および第2のフォトニック材料をそれぞれ硬化させる工程(乾燥工程を含む。)であって、使用する第1および第2のフォトニック材料の種類によって、以下のように実施することが好ましい。

①フォトニック材料の乾燥

溶液型の第1および第2のフォトニック材料を使用する場合には、それぞれパターン印刷した後、室温雰囲気下での自然乾燥を実施することによって、含まれる溶剤を除去することが可能である。ただし、通常は、加熱処理によって、かかる溶剤を十分に除去することが好ましい。また、乾燥させるのに加熱処理を実施する場合、恒温槽、電気炉、スチームオーブン、赤外線方式の加熱炉等の加熱手段を用いることが好ましい。さらに、加熱処理を実施する場合、例えば、その加熱温度を25~300℃の範囲内の値にするとともに、その加熱時間を1分~100時間の範囲内の値とすることが好ましい。なお、本発明に使用するフォトニック材料は、通常、樹脂であって、水や有機溶剤を含有することが多いため、その場合には、加熱温度を50~150℃の範囲内の値にするとともに、その加熱時間を10分~2時間の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0027】②電離放射線硬化性樹脂の硬化

電離放射線硬化性樹脂を硬化させる場合、電離放射線として、X線、紫外線、可視光線、赤外線等を使用することができるが、取り扱いがさらに容易なことから、紫外線および可視光線を使用することがより好ましい。また、電離放射線を使用する場合、その光源として、例えば、キセノンランプ、水銀灯、太陽光、白熱球、あるいは蛍光灯を用いることが好ましい。さらに、電離放射線を使用する場合、その照射量は特に制限されるものではないが、例えば、紫外線および可視光線を使用した場合、その照射量を40~200W/cm、照射時間を0.1~60分の範囲とすることがより好ましい。

【0028】③熱硬化性樹脂の硬化

熱硬化性樹脂を硬化させる場合には、恒温槽、電気炉、スチームオーブン、赤外線方式の加熱炉等の加熱手段を用いて加熱硬化させることが好ましい。また、加熱硬化させる場合、例えば、その加熱温度を25~300℃の

範囲内の値にするとともに、その加熱時間を1分～100時間の範囲内の値とすることが好ましい。ただし、本発明に使用するフォトニック材料は、樹脂であることから、通常、加熱温度を50～150℃の範囲内の値にするとともに、その加熱時間を10分～2時間の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0029】次に、積層工程について説明する。かかる積層工程は、第1および第2のフォトニック材料が、水平方向においても、第1の二次元フォトニック結晶層との関係上の垂直方向においても、それぞれ交互に配置されるように塗布装置を所定個所に位置合わせした後、パターン印刷し、第2の二次元フォトニック結晶層を第1の二次元フォトニック結晶層上の所定位置に積層する工程である。なお、かかる第2の二次元フォトニック結晶層を形成する際のパターン印刷法も特に制限されるものではないが、例えば、後述するインクジェット法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、穴あきフィルター法、またはサーマルヘッド法を適宜使用することが好ましい。

【0030】(1) インクジェット法

図2に、インクジェット法を用いた三次元フォトニック結晶の形成方法の概略を示す。図2に示すインクジェット装置5は、一例として、荷電変調方式を採用しており、屈折率が十分に異なる第1および第2のフォトニック材料をそれぞれ含む第1の溶液または第2の溶液12を収容するためのインクボトル10と、これらの第1の溶液または第2の溶液12をノズル18へ供給するための供給ポンプ14と、パイプライン13の途中に設けられた調圧弁16と、ノズル18の先端付近に設けられ、高周波電源22に電気接続された圧電素子20と、文字信号発生装置26に電気接続された帯電用電極24と、電源30に電気接続された一対の偏向電極28と、ガター34と、回収ポンプ36とを含んで基本的に構成されていることが好ましい。なお、以下、第1および第2のフォトニック材料をそれぞれ含む第1の溶液または第2の溶液を使用した場合をもとに説明するが、いずれか一方、あるいは両方とも、無溶剤型の第1および第2のフォトニック材料を使用することも可能である。

【0031】そして、このようなインクジェット装置5の構成を採ることにより、インクボトル10に収容してある第1の溶液または第2の溶液12を、供給ポンプ14を用い、パイプライン13を介して、ノズル18に供給することができる。また、パイプライン13の調圧弁16により、第1の溶液または第2の溶液12の供給量を制御するとともに、第1の溶液または第2の溶液12を加圧して、ノズル18から噴射させることが可能である。なお、噴射される第1の溶液および第2の溶液12が、有機系溶剤や水系溶剤を用いて容易に粘度調整が可能であることが好ましい。このような第1の溶液および第2の溶液12であれば、ノズル18における目詰まり

を効率的に防止することができる。

【0032】次いで、ノズル18から噴射される第1の溶液または第2の溶液12に対し、圧電素子20が所定圧力を付与して、第1の溶液または第2の溶液12を微小液滴とすることができる。すなわち、高周波電源22からの高周波信号に呼応して圧電素子20が動作し、噴射方向に対して交差する方向から、励振、振動周波数を同期させて圧力を付与するため、連続的な第1の溶液または第2の溶液12を不連続な微小液滴とすることができる。また、微小液滴とされた第1の溶液または第2の溶液12を、帯電用電極24を用いて、文字信号発生装置26からの印字信号に応じた所定の帯電量で帯電させることができる。よって、一対の偏向電極28により、帯電された第1の溶液または第2の溶液12の噴射方向を制御し、基材32の所定箇所に非接触で、微細なパターン印刷を行うことができる。また、第1の溶液または第2の溶液12が、基材32に対して優れた親和性を有する場合には、インク垂れ等を効率的に防止することができ、結果として、高解像度で印刷することが可能となる。そして、帯電用電極24による帯電が不十分な場合には、第1の溶液または第2の溶液12は、基材32に対して噴射されることなく、ガター34により回収され、さらに回収ポンプ36により、インクボトル10に戻されることになる。

【0033】なお、以上の説明は、荷電変調方式によるインクジェット装置に使用した場合に基づいているが、インクジェット法を実施する場合、拡散方式（発散方式）、電気機械変換方式、電気熱変換方式、静電吸引方式、放電方式（スパークジェット）、電気浸透方式、熱溶解インク方式、インクミスト方式等のインクジェット装置を使用することも可能である。また、第1および第2のフォトニック材料をそれぞれ含む第1の溶液および第2の溶液のパターン印刷は、ノズルを複数設けて、それぞれ同時に実施することもできるし、あるいは、第1の溶液をパターン印刷した後、第2の溶液をパターン印刷することも好ましい。いずれにしても、インクジェット法によれば、第1および第2のフォトニック材料を基材の所定箇所にそれぞれパターン印刷し、屈折率がそれぞれ十分に異なる第1および第2のフォトニック材料からなる交互パターンを水平方向のみならず、垂直方向にも比較的精度良く形成することができる。

【0034】(2) スクリーン印刷法

図3に、スクリーン印刷法を用いた三次元フォトニック結晶の形成方法の概略を示す。まず、図3(A)に示すように、スクリーン印刷装置41を構成するスクリーン40の下方に基材32を載置した後、スキージ39を下方に押圧しながら、水平方向に移動させることにより、スクリーン40上に滴下した第1の溶液を、基材32の所定箇所のみにパターン印刷し、第1のフォトニック材料からなるパターン42を形成する。次いで、図3

(B)に示すように、スクリーン40あるいは第1の溶液を塗布した基材32を、所定ピッチ分だけ移動させ、第1のフォトリソ材料からなるパターン42の間に露出した基材32に対して、第2の溶液をスクリーン印刷装置41によりパターン印刷し、第2のフォトリソ材料からなるパターン44を形成し、第1の二次元フォトリソ結晶層48を形成する。次いで、スクリーン40と、第1の二次元フォトリソ結晶層48を有する基材32との間の位置合わせを実施する。その後、第1の二次元フォトリソ結晶層48上に、屈折率が異なる第1および第2のフォトリソ材料をそれぞれ含む第1の溶液および第2の溶液を、さらに交互に配置するようにスクリーン印刷装置41によってパターン印刷し、第2の二次元フォトリソ結晶層(図示せず。)を積層する。そして、このようにスクリーン印刷法を採用することにより、第1の溶液および第2の溶液を基材の所定個所にそれぞれパターン印刷し、屈折率がそれぞれ十分に異なる第1および第2のフォトリソ材料からなる交互パターンを水平方向のみならず、垂直方向にも比較的精度良く形成することができる。なお、以上のスクリーン印刷法の説明は、第1および第2のフォトリソ材料をそれぞれ含む第1の溶液または第2の溶液を使用した場合に基づいているが、いずれか一方、あるいは両方とも、無溶剤型の第1および第2のフォトリソ材料を使用することも可能である。

【0035】(3) オフセット印刷法

図4に、オフセット印刷法を用いた三次元フォトリソ結晶の形成方法の概略を示す。まず、図4(A)に示すように、親油性部分46と、親水性部分47とが、それぞれパターン状に形成されたオフセット印刷板45を準備する。なお、かかるオフセット印刷板45には、シリコンプレート上に、微細な開口部を有する光硬化性樹脂層を積層した、いわゆる水無し平板も含む。次いで、このオフセット印刷板45上に、例えば、親水性の第1のフォトリソ材料を含む第1の溶液をロール塗布する。このように塗布することにより、親水性部分のみに第1の溶液が塗布され、親油性部分では第1の溶液がはじかれてしまう。したがって、この状態で、オフセット印刷板45上に、基材32を、例えば、加圧ロール(図示せず。)を用いて押圧することにより、第1のフォトリソ材料からなるパターン42を形成することができる。次いで、別に、親油性部分46と、親水性部分47とが、同様にパターン状に形成されたオフセット印刷板45を準備する。その上に親油性の第2のフォトリソ材料を含む第2の溶液をロール塗布することにより、親油性部分のみに第2の溶液が塗布されるため、親水性部分では第2の溶液がはじかれてしまう。したがって、この状態で、オフセット印刷板45上に、基材32を押圧することにより、第2のフォトリソ材料からなるパターン44を第1のフォトリソ材料からなるパターン

42の間に形成することができる。このオフセット印刷の操作を繰り返すことにより、屈折率が十分に異なる第1のフォトリソ材料および第2のフォトリソ結晶からなる交互パターンを、水平方向のみならず、垂直方向にも比較的精度良く形成することができる。なお、以上のオフセット印刷の説明は、第1および第2のフォトリソ材料をそれぞれ含む第1の溶液または第2の溶液を使用した場合に基づいているが、いずれか一方、あるいは両方とも、無溶剤型の第1および第2のフォトリソ材料を使用することも可能である。

【0036】(4) 穴あきフィルター法

図5に、穴あきフィルター法を用いた三次元フォトリソ結晶の形成方法の概略を示す。まず、図5(A)に示すように、基材32上に、穴あきフィルター50を載置した後、基材32の所望個所のみに、矢印の方向に第1の溶液を滴下し、図5(B)に示すように、第1のフォトリソ材料からなるパターン42を形成するための印刷を行う。次いで、図5(C)に示すように、スクリーンあるいは第1の溶液を塗布した基材を、所定ピッチ分だけ移動させ、第1のフォトリソ材料からなるパターン42の間に露出した基材32に対して、第2の溶液を穴あきフィルター50を介して、パターン印刷し、第1の二次元フォトリソ結晶層48を形成する。次いで、第1の二次元フォトリソ結晶層48上に、屈折率が異なるフォトリソ材料を含む第1の溶液および第2の溶液を、さらに交互に配置するように穴あきフィルターを用いて、パターン印刷し、第2の二次元フォトリソ結晶層(図示せず。)を積層する。したがって、このように穴あきフィルターを用いることにより、屈折率の異なる第1のフォトリソ材料および第2のフォトリソ結晶からなる交互パターンを、水平方向のみならず、垂直方向にも比較的精度良く形成することができる。なお、以上の穴あきフィルター法の説明は、第1および第2のフォトリソ材料をそれぞれ含む第1の溶液または第2の溶液を使用した場合に基づいているが、いずれか一方、あるいは両方とも、無溶剤型の第1および第2のフォトリソ材料を使用することも可能である。

【0037】(5) サーマルヘッド法

図6に、サーマルヘッド装置70を用いた三次元フォトリソ結晶の形成方法の概略を示す。図6に示すように、第1の溶液から形成された第1のフォトリソ材料からなる昇華性インク60と、支持フィルム62とから構成された昇華性インク用フィルム63の下に、サーマルヘッド64を載置した後、CPU(中央演算処理装置)68により温度制御しながら、サーマルヘッド64のスイッチ66をONして発熱させ、支持フィルム62を介して、所望個所の昇華性インク60のみを加熱することにより、基材32に対して、フォトリソ結晶の原料としての昇華性インク60をパターン印刷する。次いで、第2の溶液から形成された第2のフォトリソ材料

からなる昇華性インクと、支持フィルムとから構成された昇華性インク用フィルム（図示せず。）の下方に、サーマルヘッドを載置した後、CPUにより温度制御しながら、サーマルヘッドのスイッチをONして発熱させ、所望個所の昇華性インクのみを加熱することにより、第2のフォトニック結晶からなる昇華性インクをパターン印刷し、第1の二次元フォトニック結晶層（図示せず。）を形成する。次いで、第1の二次元フォトニック結晶層上に、再び、第1のフォトニック材料を含む第1の溶液からなる昇華性インクと、支持フィルムとから構成された昇華性インク用フィルムと、第2のフォトニック材料を含む第2の溶液からなる昇華性インクと、支持フィルムとから構成された昇華性インク用フィルムと、をそれぞれ準備し、第1の二次元フォトニック結晶層を有する基材に対して、位置合わせを実施する。その後、サーマルヘッドによって昇華性インクを含むシートの所望位置を加熱し、第1のフォトニック材料および第2のフォトニック材料からなる交互パターン印刷し、第2の二次元フォトニック結晶層を積層する。このようにサーマルヘッド法によれば、屈折率の異なる第1のフォトニック材料および第2のフォトニック結晶からなる交互パターンを、水平方向のみならず、垂直方向にも比較的精度良く形成することができる。

【0038】（6）組み合わせ法1

また、第1および第2のフォトニック材料をパターン印刷する際に、オフセット印刷法と、インクジェット法あるいはスクリーン印刷法とを組み合わせることも好ましい。すなわち、オフセット印刷法において上述したオフセット印刷板に対して、ロール塗布する際に、インクジェット法あるいはスクリーン印刷法を用いることを特徴とする。例えば、親水性の第1のフォトニック材料を含む第1の溶液を塗布する際に、インクジェット法あるいはスクリーン印刷法を用いることにより、親水性部分のみに第1の溶液を極めて精度良く塗布することができる。一方、仮に、親油性部分に第1の溶液が部分的に塗布された場合であっても、第1の溶液は、親油性部分によって完全にはじかれてしまう。したがって、この状態で、オフセット印刷板上に基材を押圧することにより、第1のフォトニック材料からなるパターンを極めて精度良く、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以下の直径パターンであっても、確実に形成することができる。そして、オフセット印刷法において上述した操作を、インクジェット法あるいはスクリーン印刷法と組み合わせることで繰り返すことにより、第1のフォトニック材料および第2のフォトニック結晶からなる交互パターンを、水平方向のみならず、垂直方向にも極めて精度良く形成することができる。なお、以上のインクジェット法あるいはスクリーン印刷法の説明は、第1および第2のフォトニック材料をそれぞれ含む第1の溶液または第2の溶液を使用した場合に基づいているが、いずれか一方、あるいは両方とも、無溶

剤型の第1および第2のフォトニック材料を使用することも可能である。

【0039】（7）組み合わせ法2

また、第1の溶液および第2の溶液をパターン印刷する際に、インクジェット法と、穴あきフィルター法とを組み合わせることも好ましい。すなわち、穴あきフィルター法において上述した塗布の際に、インクジェット法を用いることを特徴とする。例えば、第1のフォトニック材料を含む第1の溶液を穴あきフィルターを介して塗布する際に、インクジェット法を用いることにより、所望の穴に対して、第1の溶液を極めて精度良く吹き付けることができ、結果として、基材に対して、極めて精度良く塗布することができる。一方、仮に、特定の穴の近傍に第1の溶液が部分的に吹き付けられた場合であっても、第1の溶液は、特定の穴の中に回り込んで、その穴を介してのみ、基材に到達することができる。そして、穴あきフィルター法において上述した操作を繰り返すことにより、第1のフォトニック材料および第2のフォトニック結晶からなる交互パターンを、水平方向のみならず、垂直方向にも極めて精度良く、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以下の直径パターンであっても確実に形成することができる。なお、以上のインクジェット法の説明は、第1および第2のフォトニック材料をそれぞれ含む第1の溶液または第2の溶液を使用した場合に基づいているが、いずれか一方、あるいは両方とも、無溶剤型の第1および第2のフォトニック材料を使用することも可能である。

【0040】（8）組み合わせ法3

また、上述したいずれかのインクジェット法と、フォトリソグラフィ法（リフトオフ法を含む。）を組み合わせることも好ましい。すなわち、フォトニック材料として、光硬化性樹脂を使用するとともに、上述したいずれかのパターン印刷法あるいはその組み合わせによりパターン印刷した後に、フォトマスク等を介してパターン露光し、次いで、非露光部を現像して、さらに微細なパターンとすることも好ましい。このように実施すると、例えば、 $5\mu\text{m}$ 以下の微細な周期構造を有する三次元フォトニック結晶であっても、効率良く製造することができる。

【0041】（9）位置合わせ

また、第1の二次元フォトニック結晶層を形成した後、パターン印刷して、第2の二次元フォトニック結晶層を形成する際に、位置合わせをすることが重要である。第1の二次元フォトニック結晶層と、第2の二次元フォトニック結晶層との位置がずれていると、三次元フォトニック結晶において、フォートバンドが形成されない場合があるためである。したがって、第1の二次元フォトニック結晶層を形成する際に、マーカーを同時に印刷し、当該マーカーを目印として、第2の二次元フォトニック結晶層を形成することが好ましい。例えば、トンボマークや目盛りを、第1の二次元フォトニック結晶層と隣接し、

て印刷しておき、当該トンボマークや目盛りを目印として、インクジェット法におけるノズル位置、スクリーン印刷法におけるスクリーン位置、オフセット印刷法におけるオフセット板の位置、穴あきフィルター法における穴あきフィルターの位置を適宜調整することが好ましい。

【0042】また、第1の二次元フォトニック結晶層の表面を平坦化する平坦化工程をさらに含むことにより、正確に位置合わせすることが好ましい。例えば、第1の二次元フォトニック結晶層の表面を、直接的に化学研磨あるいは物理研磨するか、あるいは、平坦化層を一旦形成し、それを化学研磨あるいは物理研磨することが好ましい。すなわち、第2の二次元フォトニック結晶層を形成すべく、垂直方向にパターン印刷しようとする、第1の二次元フォトニック結晶層の表面凹凸が影響して、第2の二次元フォトニック結晶層のパターンを形成する際に、位置ずれが生じる場合がある。そのため、平坦化層を設けて、第1の二次元フォトニック結晶層の表面凹凸の影響を排除し、第1の二次元フォトニック結晶層のパターン上に、第2の二次元フォトニック結晶層のパターンを正確に位置合わせして、形成することが好ましい。

【0043】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明のフォトニック結晶の製造方法を詳細に説明するが、言うまでもなく、本発明はこれらの実施例の記載によって限定されるものではない。

【0044】[実施例1]

1. 三次元フォトニック結晶の作成

(1) 準備工程

メチルアクリレート35重量部と、エチルメタクリレート30重量部と、ウレタンアクリレート（重量平均分子量：4500）35重量部と、をそれぞれ容器内に収容し、均一に混合して、硬化後の屈折率が1.57となるような混合液を調製した。次いで、この混合液100重量部に対して、ベンゾイルパーオキシドを2重量部加え、さらに均一に混合して、第1のフォトニック材料とした。また、屈折率が1.45である酢酸ビニルポリマー（重量平均分子量：28000）100重量部に対して、40重量部のトルエンを加えて、第2のフォトニック材料（溶液）とした。

【0045】(2) 印刷工程

次いで、第1のフォトニック材料および第2のフォトニック材料を、それぞれ基材上に、交互に配置するようにインクジェット法により、隣接ピッチが20 μ mとなるようにパターン印刷した。その後、窒素雰囲気下、100℃の恒温槽に1時間投入し、第1の二次元フォトニック結晶層を形成した。

【0046】(3) 積層工程

次いで、第1の二次元フォトニック結晶層上に、第1の

フォトニック材料および第2のフォトニック材料を交互にさらなるパターン印刷が可能となるように、インクジェット装置の位置合わせを行った。その状態で、インクジェット法により、隣接ピッチが20 μ mとなるようにパターン印刷した後、窒素雰囲気下、100℃の恒温槽に1時間投入し、第2の二次元フォトニック結晶層を形成した。

【0047】2. 三次元フォトニック結晶の評価

このようにして得られた三次元フォトニック結晶は、第1の二次元フォトニック結晶層と、第2の二次元フォトニック結晶層とがほとんど位置ずれすることなく、積層されていた。したがって、本発明の製造方法によれば、屈折率が十分に異なる複数の誘電体材料からなる三次元フォトニック結晶が、効率的に得られることが確認された。

【0048】[実施例2] 第1の二次元フォトニック結晶層を形成した後、CMP (Chemical Mechanical Polishing) 法により、第1の二次元フォトニック結晶層に対して、平坦化処理を実施した以外は、実施例1と同様に三次元フォトニック結晶を製造した。その結果、得られた三次元フォトニック結晶は、第1の二次元フォトニック結晶層と、第2の二次元フォトニック結晶層とが、全く位置ずれすることなく、積層されていた。したがって、本発明の別の態様の製造方法によれば、屈折率が十分に異なる複数の誘電体材料（フォトニック材料）からなる三次元フォトニック結晶が、精度良く得られることが確認された。

【0049】

【図面の簡単な説明】

【図1】 三次元フォトニック結晶の構造例を説明するために供する図である。

【図2】 インクジェット法を用いた三次元フォトニック結晶の形成方法を説明するために供する図である。

【図3】 スクリーン印刷法を用いた三次元フォトニック結晶の形成方法を説明するために供する図である。

【図4】 オフセット印刷法を用いた三次元フォトニック結晶の形成方法を説明するために供する図である。

【図5】 穴あきフィルター法を用いた三次元フォトニック結晶の形成方法を説明するために供する図である。

【図6】 サーマルヘッド法を用いた三次元フォトニック結晶の形成方法を説明するために供する図である。

【0050】

【符号の説明】

5： インクジェット装置

32： 基材

41： スクリーン印刷装置

42： パターン（第1のフォトニック材料）

44： パターン（第2のフォトニック材料）

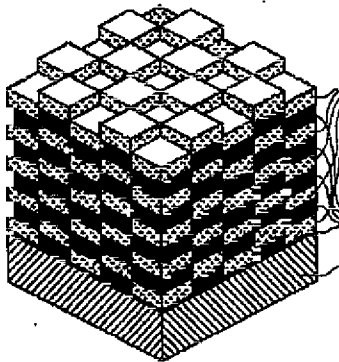
45： オフセット印刷板

50： 穴あきフィルター

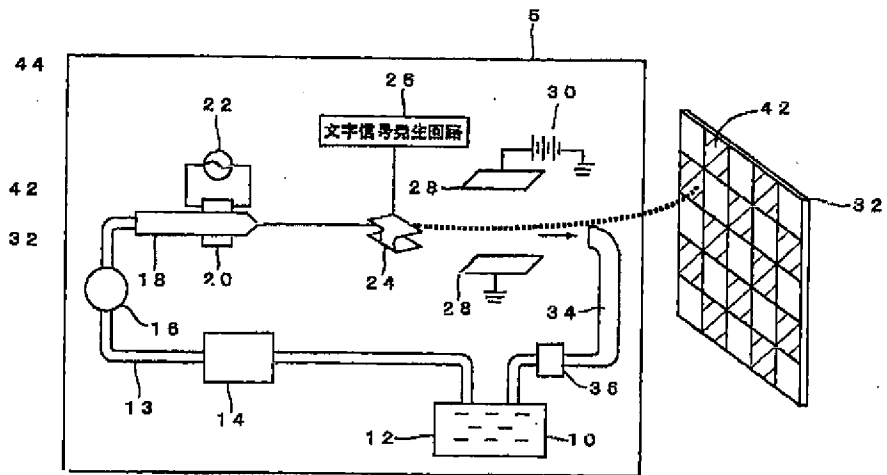
63:昇華性インク用フィルム

64:サーマルヘッド

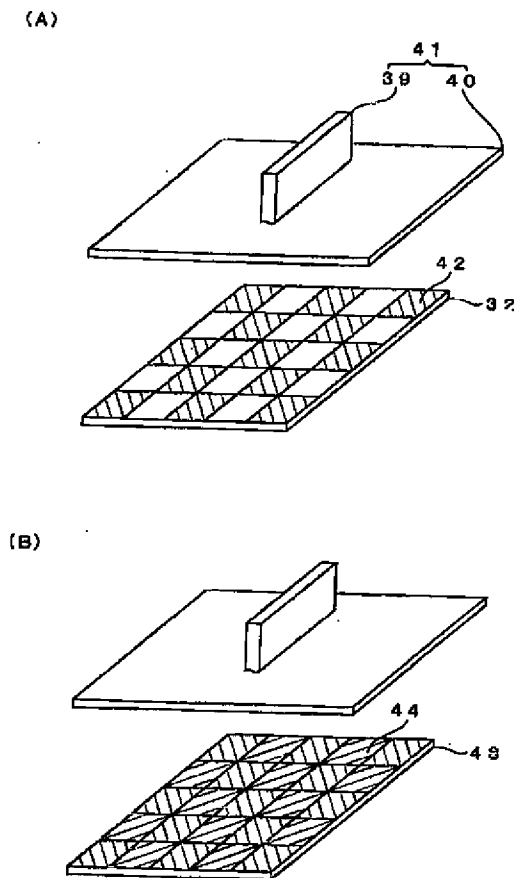
【図1】



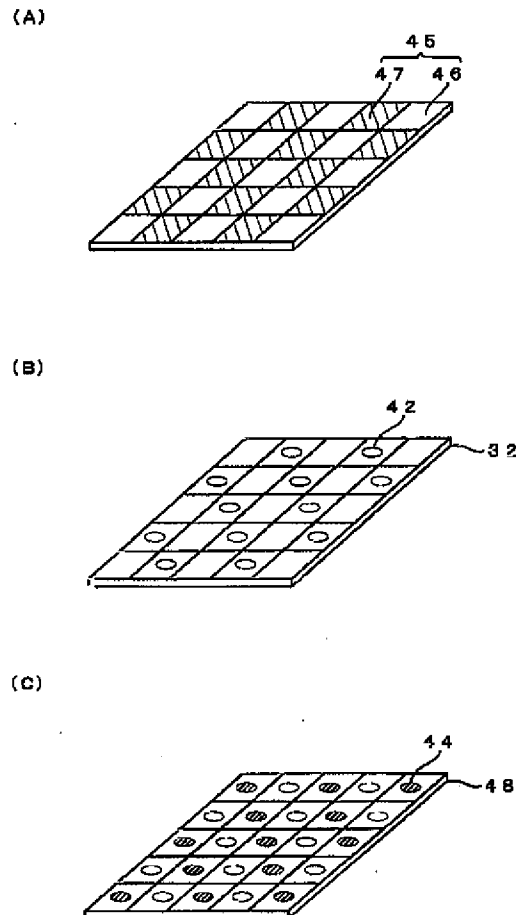
【図2】



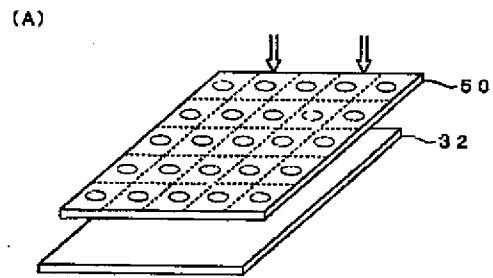
【図3】



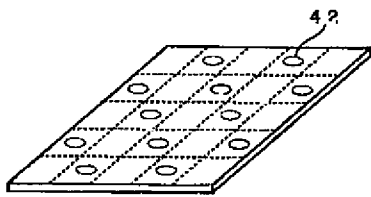
【図4】



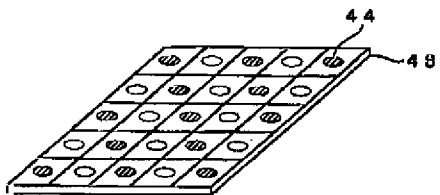
【圖5】



(B)



(C)



【圖6】

